

②特願昭 46-34893 ①特開昭 48-417

④3 公開昭 48(1973) 1. 6 (全5 頁)

審査請求 無

①9 日本国特許庁

## 公開特許公報

庁内整理番号

⑤2 日本分類

6629 43  
6939 4116 B631.1  
138G42

特 許 願

昭和 46 年 5 月 27 日

(2,000円)

特許庁長官 佐々木 学 殿

## 1. 発 明 の 名 称

 $\alpha, \beta$  不飽和炭素の製造方法

## 2. 発 明 者

住 所 ニイマンカスガの  
愛媛県新居浜市中須賀町 丁目3番53号  
氏 名 百 名 達 夫 (ほか 3名)

## 3. 特 許 出 願 人

住 所 大阪市東区北浜5丁目15番地  
名 称 (209) 住友化学工業株式会社  
代 表 者 長 谷 川 周 重

## 4. 代 理 人

住 所 大阪市東区北浜5丁目15番地  
住友化学工業株式会社内  
氏 名 弁理士 (5819) 澤 楠 雪 男  
電話通話 住友化学工業株式会社 (住友物) TEL 06(4)11-8841

46 034893

方 式 ⑤

明 細 書

## 1. 発 明 の 名 称

 $\alpha, \beta$  不飽和炭素の製造方法

## 2. 特 許 請 求 の 範 囲

$\alpha, \beta$  不飽和アルデヒドを、アルキル芳香族炭化水素のスルホン酸金属塩の存在下に、有機溶媒中において酸化反応を行なわせることを特徴とする  $\alpha, \beta$  不飽和炭素の製造方法。

## 3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明は  $\alpha, \beta$  不飽和アルデヒドを液相酸化して相当する  $\alpha, \beta$  不飽和炭素を高収率で製造する方法に関する。特に本発明はアクロレインまたはメタクロレインをアルキル芳香族炭化水素のスルホン酸金属塩の存在下に有機溶媒中において酸化してアクリル酸またはメタクリル酸を製造する方法に関する。

アクロレインまたはメタクロレインのような  $\alpha, \beta$  不飽和アルデヒド類を酸化する場合には、一般にその不飽和結合が非常に活性であるために重合および炭素結合の切断等の副反応が伴い易

く、目的とする  $\alpha, \beta$  不飽和炭素を良好な収率で得ることが困難であつた。この酸化反応は古くから多くの研究者によって試みられ数多くの方法が提案されてきたが、未だ経済的な工業的方法として確立された方法は見当たらない。

これまでに発表されている主な酸化方法は(1)米国特許第 2930801号明細書、特公昭 32-3370号公報等 に示されているように酸化銀触媒の存在下にアルカリ性で酸素酸化する方法、(2)ジャーナル オブ ザ オーガニック ケミストリー (Journal of the Organic Chemistry) 22 746 1957、米国特許第 2744928号明細書、同 2744929号明細書等 に示されているように二酸化セレンの存在下に過酸化水素で酸化する方法および(3)インダストリアル アンド エンジニアリング ケミストリー (Industrial and Engineering Chemistry) 42 768 1950 に示されているように触媒の存在下に空気または酸素によって酸化する方法の三つの方法に分類することができる。(1)の方法は

α, β 不飽和アルデヒドからそれに相当する α, β 不飽和酸をほぼ定量的に得ることができるが、この際使用される酸化剤は触媒というよりもむしろ酸化剤であるため化学量論量の存在が必要であり、同時に常にアルカリ性にする必要があるため生成酸に相当するアルカリを消費してしまいという欠点があり、工業的酸化方法として採用するには種々の缺點がある。また(2)の方法は極めて興味のある方法であり、α, β 不飽和アルデヒドからほぼ定量的にそれに相当する不飽和酸を得ることができるが、高濃度過酸化水素を酸化剤として使用しているため経済的な欠点があり、工業的酸化方法として直ちに採用することは困難であると認められる。(3)の方法は酸化剤として空気または酸素を使用する方法であり経済的な方法として大きな関心をもたれている。

アクロレインまたはメタクロレインのような α, β 不飽和アルデヒドを液相酸化して相当する α, β 不飽和酸を製造する場合には従来から

## (3)

しかしながら、このように有機溶媒で稀釈する方法はその結果として酸化反応速度の低下は避けられず、また反応促進のために加えられる触媒はこの種の有機溶媒には多くは不溶性であって所期の効果が得られ難いことが多かった。

本発明者らは、これら種々の欠点を改良する目的で α, β 不飽和アルデヒドより相当する α, β 不飽和酸を製造する方法について広範囲を研究を進めた結果、アルキル芳香族炭化水素のスルホン酸金属塩存在下に有機溶媒中において液相酸化すれば良好な選択率にて α, β 不飽和アルデヒドから相当する α, β 不飽和酸を製造できることを発見した。

ここでいうアルキル芳香族炭化水素とはベンゼンを含み一般にアルキル芳香族炭化水素からすべてよい。アルキル基は一つでも二つ以上でもなんら不都合なことはない。アルキル芳香族炭化水素のスルホン酸としては、特にベンゼンスルホン酸、トールエンズルホン酸、ラウリルベンゼンスルホン酸、ナフタリンスルホン酸

触媒としてカルボン酸のマンガン塩、コバルト塩、ニッケル塩等の塩類、五酸化バナジン、酸化セレン等の金属酸化物が使用されているが、これらの触媒を用いた場合にはアクロレインの液相酸化の場合もメタクロレインの液相酸化の場合も選択率、収率ともに極めて低いことが認められている。メタクロレインの酸化において酢酸銅を触媒として使用した場合に収率がほぼ100%であることが、例えばインダストリアル アンド エンジニアリング ケミストリー 42 768 1950 に報告されているが、この報告はジャーナル オブ ザ オーガニック ケミストリー 26 565 1961 や特公昭40-18,287 号公報に示されているように生成酸の定母法の不備による誤りであることが指摘されている。

さらに α, β 不飽和アルデヒドの重合及び炭素結合切断等の副反応を抑制し、収率を向上させるために、従来からベンゼンや四塩化炭素などの有機溶媒で稀釈する方法が行なわれている。

## (4)

等が有効である。なかでもラウリルベンゼンスルホン酸金属塩を触媒として使用すると有機溶媒によく溶解するので液相反応を行なう場合には特に有効である。さらに触媒製造の原料として使用するアルキルベンゼンは、よく知られているように洗剤原料として工業的に大量に製造されているので安価に入手しやすく、かつ触媒調製法も非常に簡単であるという多数の利点を有する。

本発明で用いるアルキル芳香族炭化水素のスルホン酸金属塩の金属元素としては過期律表I族からVIII族までのすべての元素が使用できる。特にニッケル、コバルト、鉄、マンガン、ビスマス、鉛、アルミニウム、亜鉛、銅等の金属元素が有効である。特に必要な場合はこれらの金属を混合してもなんら不都合なことは生じない。

本発明を実施するに当って触媒量は特に制限はされ方が多すぎると異常濃縮効果があると思われるので望ましくない。

反応は有機溶媒の存在下または不存在下に行

なりことができるが、有機溶媒を使用する方が、反応温度の調節がより容易であり、 $\alpha$ ,  $\beta$ 不飽和アルデヒドの重合抑制にもかなり有利である。有機溶媒としては炭化水素類、ケトン類、エステル類、エーテル類、有機酸類、アルコール類などいずれも使用できるが、特にこれまで液相酸化反応の有機溶媒として一般に使用されている脂肪酸よりも、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトンのようなケトン類の方がアクロレインまたはメタクロレインの転化率、アクリル酸またはメタクリル酸の選択率がともに高くなるという結果を示した。さらにベンゼンのような芳香族炭化水素類ならびに第3級ブタノールのようなアルコール類はきわめて高いメタクリル酸の選択率を示した。

反応温度は0~70℃の範囲で行なうが、好ましくは17~50℃の範囲が得れた結果を与える。

また本発明液相酸化反応に使用する酸化剤としては酸素もしくは酸素を含むガス例えば空気、

(7)

／表に示す結果を得た。

第 1 表	第 2 表
使用 触 媒	アクリル酸選択率(%)
ラウリルベンゼンスルホン酸ニッケル	99
コバルト	96
鉄	96
マンガン	96
ビスマス	96
銅	95
アルミニウム	96
亜鉛	98
銅	96

#### 実施例2

触媒として第2表に示すそれぞれの触媒を1gを使用した以外は実施例1と全く同様にして第2表に示す結果を得た。

(9)

特開48-417(3)

または反応性酸素を含むものの例えば過酸化水素等のいずれを用いてもよい。酸素を用いる場合は常圧でも反応は充分進行するが、空気を用いる場合は常圧では反応速度が遅くなる。加圧下での反応の場合は一般に酸素圧は20kg/cm<sup>2</sup>以下が適当である。

つぎに実施例により本発明の詳細を説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお実施例中の数字はすべて重量比を示す。

#### 実施例1

200mlガラス製反応容器にメチルエチルケトンを溶媒として80g採りこれに第1表に示す各種のラウリルベンゼンスルホン酸金属塩を金属元素濃度として0.5g含むベンゼン溶液1mlを触媒として混じ、浴温を40℃に保ち、アクロレイン20gを加え、撹拌しながら、これに酸素を4g/hrの割合で通じ3時間反応を行なった。反応生成物をガスクロマトグラフ法にて定量分析したところ第

(8)

第 2 表

使用 触 媒	アクリル酸選択率(%)
ドールエンスルホン酸コバルト	93
ベンゼン スルホン酸コバルト	90
ナフタリン スルホン酸コバルト	96

#### 実施例3

溶媒として第3表に示す各種の溶媒を使用したことおよび触媒としてラウリルベンゼンスルホン酸コバルトをコバルト濃度として1g含むシクロヘキサン溶液0.5mlを使用した以外は実施例1と全く同様にして第3表に示す結果を得た。

第 3 表

使用 溶 媒	アクロレイン転化率(%)	アクリル酸選択率(%)
プロピオン酸	54	96
酢酸	52	96
カプロン酸	10	97
シクロヘキサン	5	70
第3級ブタノール	14	60
メチルエチルケトン	60	96
メチルイソブチルケトン	42	99
アセトン	55	99
テトラヒドロフラン	25	60
ベンゼン	17	85
クロロホルム	21	70

(10)

## 実施例 4

100 ml のステンレス製オートクレーブの中に第4表に示す各種の溶媒を40g採り、これにラウリルベンゼンスルホン酸コバルトをコバルト濃度として1%含むシクロヘキサン溶液0.5mlを溶媒として混じ、さらにアクロレイン10gを加え、ポンプより酸素を圧力15kg/cm<sup>2</sup>に保持しながら浴温50℃にて導入して3時間撹拌しながら反応を行なった。反応生成物をガスクロマトグラフ法にて定量分析したところ第4表に示す結果を得た。

第 4 表

使用 溶 媒	アクロレイン転化率 (%)	メタクリル酸選択率 (%)
メチルエチルケトン	67	80
アセトン	80	75
n-ヘプタン※	20	84

※ 系内にヒドロキノン少量を加えた。

(11)

## 実施例 6

200 ml のガラス製反応容器にメチルエチルケトンを溶媒として80g採り、これにラウリルベンゼンスルホン酸コバルトをコバルト濃度として1%含むシクロヘキサン溶液0.5mlを溶媒として混じ、さらにメタクロレイン20gを加え、浴温を第6表に示す各反応温度に保ち撹拌しながら反応器の中に酸素を6g/hrの割合で通じて3時間反応を行なった。反応生成物をガスクロマトグラフ法にて定量分析したところ第6表に示す結果を得た。

第 6 表

反 応 温 度 (°C)	メタクロレイン転化率 (%)	メタクリル酸選択率 (%)
20	44	83
30	71	69
40	68	58
50	69	40

(13)

## 実施例 5

200 ml のガラス製反応容器に第5表に示す各種の溶媒を80g採りこれにラウリルベンゼンスルホン酸コバルトをコバルト濃度として1%含むシクロヘキサン溶液0.5mlを溶媒として混じ、さらにメタクロレイン20gを加え浴温を30℃に保ち撹拌しながら反応器の中に酸素を6g/hrの割合で通じて3時間反応を行なった。反応生成物をガスクロマトグラフ法にて定量分析したところ第5表に示す結果を得た。

第 5 表

使用 溶 媒	メタクロレイン転化率(%)	メタクリル酸選択率(%)
メチルエチルケトン	71	69
アセトン	61	66
メチルイソブチルケトン	65	64
n-ヘプタン	10	58
シクロヘキサン	17	54
エチルベンゼン	68	47
プロピオン酸	29	45
酪酸	38	47
ニトロベンゼン	44	70
クロロホルム	22	74
第3級ブタノール	51	78
ベンゼン	48	80
アセトニトリル	50	60

(12)

## 実施例 7

200 ml のガラス製反応容器に第7表に示す各溶媒を80g採り、これにラウリルベンゼンスルホン酸コバルトをコバルト濃度として1%含むシクロヘキサン溶液0.5mlを溶媒として混じ、さらにメタクロレイン20gを加え浴温を20℃に保ち撹拌しながら反応器の中に酸素を6g/hrの割合で通じて3時間反応を行なった。反応生成物をガスクロマトグラフ法にて定量分析したところ第7表に示す結果を得た。

第 7 表

使用 溶 媒	メタクロレイン転化率 (%)	メタクリル酸選択率 (%)
ベンゼン	13	92
第3級ブタノール	18	90

(14完)

5. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通 / 4 頁  
(2) 委 任 状 1 通

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

住 所 <sup>ニイハシヤシヤ</sup>愛媛県新居浜市北新町 3 番 232 号  
氏 名 <sup>ハ</sup>芳 <sup>ヲ</sup>賀 <sup>シ</sup>武 <sup>志</sup>  
住 所 <sup>ニイハシヤシヤ</sup>愛媛県新居浜市屋越町 20 番 1 号  
氏 名 <sup>母</sup>本 <sup>ハ</sup>福 <sup>忠</sup>一  
住 所 <sup>ニイハシヤシヤ</sup>愛媛県新居浜市旗本町 1 番 32 号  
氏 名 <sup>シ</sup>新 <sup>ワ</sup>登 <sup>忠</sup>

特許法第17条の2による公報の訂正

手 続 補 正 書 ( 査 査 )

昭和 46 年特許願第 44190 号の明細書 (特開

昭 46-417 号 昭 46.1.6  
発行の公開特許公報 46-42 号掲載) は公  
開後の補正に基づいてその公報を下記のとおり訂  
正する。

昭和 48 年 / 月 20 日

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

1. 事 件 の 表 示

昭和 46 年 特許願第 34893 号

2. 発 明 の 名 称

$\alpha$ ,  $\beta$  不飽和酸の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市東区北浜5丁目15番地

名 称 (209) 住友化学工業株式会社



4. 代 理 人

住 所 大阪市東区北浜5丁目15番地

住友化学工業株式会社内

氏 名 弁理士 (5819) 神 浦 雪 男

電話 東京 2-10-10 (代) TEL 222-7091

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

第 / / 頁第 6 行の「溶媒」を「触媒」と訂正  
する。

以 上

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKewed/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**